

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312815

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	P I	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	B
69/12		69/12	
B 0 1 J 23/40		B 0 1 J 23/40	M
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特開平10-117549	(71) 出願人	590004718 ジョンソン マッセイ バブリック リミ テッド カンパニー イギリス国, ロンドン エスタブリュ1 5 ビーキュー, トラファルガー スクエ ア, コックスパー ストリート 2-4
(22) 出願日	平成10年(1998) 4月27日	(72) 発明者	ジャン、デントン イギリス国レディング、ニューリン、ガー デンズ、9
(31) 優先権主張番号	9 7 0 8 3 6 5 . 3	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)
(32) 優先日	1997年4月25日		
(33) 優先権主張国	イギリス (G B)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合膜

(57) 【要約】

【課題】 改良された寸法安定性および取扱適性を有し、そして同一のポリマーおよび匹敵する厚さの従来の未強化のイオン交換膜に比較して、イオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーが弱体化されていない新規な複合イオン交換膜を提供すること。

【解決手段】 無作為に延伸された個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとからなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーを含んでなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項2】無作為に組み合わせられて多孔質支持体を形成する複数の繊維と、少なくとも1種のポリマー材料とを含んでなる複合膜であって、ポリマー材料が多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項3】前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも50%が少なくとも1つの方向において1  $\mu$ mより大きい、請求項1または2に記載の複合膜。

【請求項4】前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも75%が少なくとも1つの方向において1  $\mu$ mより大きい、請求項3に記載の複合膜。

【請求項5】前記膜の厚さが200  $\mu$ mより薄い、請求項1～4のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項6】前記膜の厚さが100  $\mu$ mより薄い、請求項5に記載の複合膜。

【請求項7】前記繊維がガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の少なくとも1つから選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項8】前記繊維がガラス、セラミックまたは石英の少なくとも1つから選択される、請求項7に記載の複合膜。

【請求項9】前記繊維が典型的には0.1  $\mu$ m～50  $\mu$ mの範囲の直径のものである、請求項1～8のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項10】前記繊維が典型的には0.05 mm～300 mmの範囲の長さのものである、請求項1～9のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項11】前記イオン伝導性ポリマーが溶液の形態で塗布され、前記溶液の溶媒が有機性または水性のいずれかを基材とするものである、請求項1～10のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項12】前記イオン伝導性ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである、請求項1～11のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項13】前記プロトン伝導性ポリマーが水溶液の形態で塗布されている、請求項12に記載の複合膜。

【請求項14】無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体の形成前に、前記繊維が少なくとも1種の異なる材料でコーティングされている、請求項1～13のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項15】前記繊維がイオン伝導性ポリマーでコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

【請求項16】前記繊維が非イオン伝導性ポリマーでコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

(2)

特開平10-312815

2

【請求項17】前記繊維が触媒でコーティングされている、請求項14に記載の複合膜。

【請求項18】粒状材料が内部に組込まれている、請求項1～17のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項19】前記粒状材料が0.001  $\mu$ m～10  $\mu$ mの平均粒度のものである、請求項18に記載の複合膜。

【請求項20】前記膜の中に組込まれる前に、前記粒状材料がイオン伝導性ポリマー、非イオン伝導性ポリマーまたは触媒の少なくとも1つでコーティングされている、請求項18または19に記載の複合膜。

【請求項21】異なる特性を有する繊維が2種以上組み合わせられて多孔質支持体を形成している、請求項1～20のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項22】2層またはそれより多いポリマー含有層を含んでなり、これらの層の少なくとも1つが請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜である、積層複合膜。

【請求項23】無作為に配向した個々の繊維の予備形成された支持体を用意し、次いで前記ポリマー材料を塗布することを含んでなる、請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項24】連続的製造法を採用することによって無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、次いで前記多孔質支持体にポリマー材料を含浸させることを含んでなる、請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項25】請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる膜電極アセンブリー。

【請求項26】請求項1～21のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、電気化学的装置、特に燃料電池において使用される新規な複合膜、およびこの新規な複合膜を製造する方法に関する。

【0002】電気化学的電池は、必ず、それらの基本的レベルにおいて、固体または液体のイオン伝導性電解質と、所望の電気化学的反応が起こる2つの電極、すなわち、アノードおよびカソードとを含んでいる。電気化学的電池は、なかでも水の電解、化学合成、塩の分割、水の精製、流出液の処理、および金属の仕上げを包含する多様な範囲の用途のためのある範囲の装置、例えば、燃料電池、バッテリー、センサー、電気透析リアクターおよび電解リアクターにおいて見出すことができる。

【0003】燃料電池はエネルギー変換装置であり、気体として貯蔵された水素または液体若しくは気体として貯蔵されたメタノールのいずれかを、酸素と組み合わせることで電力を発生させることによって、その燃料の貯蔵された化学的エネルギーを電気エネルギーに変換する。水素またはメタノールはアノードにおいて酸化され、そして

3

酸素はカソードにおいて還元される。双方の電極は気体拡散型である。電解質は双方の電極に接触しなくてはならず、そして特質が酸性またはアルカリ性の、液体または固体であることができる。プロトン交換膜燃料電池 (PEMFC) では、電解質は固体のイオン伝導性、またはさらに詳しくはプロトン伝導性、のポリマーの膜であり、通常フルオロスルホン酸およびテトラフルオロエチレンのコポリマーに基づき、そして膜と、2つの気体拡散電極とから形成された結合構造物は膜電極アセンブリー (MEA) として知られている。

【0004】従来、燃料電池および他の装置において有用な固体のイオン伝導性膜の電解質は、商業的に入手可能な膜、例えば、商品名ナフイオン (Nafion<sup>®</sup>) (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)、アシプレックス (Aciplex<sup>®</sup>) (旭化成) およびフレミオン (Flemion<sup>®</sup>) (アサヒ・ガラスKK) で販売されている過フッ化膜、から選択される。PEMFCにおける用途のために、それらの膜の厚さは、典型的には200  $\mu\text{m}$ より薄く、高いレベルのイオン伝導性を確保している。PEM燃料電池の構築に使用されるこれらの従来のプロトン伝導性膜を使用して経験される問題の1つのは、膜の水含量 (水和) のレベルが変化するとき起こる寸法変化である。これはMEAの製作の際の特有の問題である。なぜなら、通常使用される熱的結合プロセスの際の水和の変化により生成する応力は、触媒と膜との間、または触媒と支持体との間、の結合を破壊するのに十分に大きいことがあるからである。さらに、膜の水和レベルの変化のために起こる寸法変化は、MEA、具体的には、例えば500  $\text{cm}^2$ を超えるような大きい面積MEA、の製作の際の膜の取扱いをかなり困難とする。膜が薄くなるほど、取扱いはより困難となる。他の用途のために開発された膜のより厚い (例えば、>350  $\mu\text{m}$ ) 型では、「マクロ」強化材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 織物を組込んで、このような寸法変化を最小にすることができている。しかしながら、これらのより厚い材料はPEMFCにおいて使用するためにはイオン伝導性が低すぎる。米国特許第5,547,551号明細書 (W. L. Gore & Associates Inc. に譲渡された) には、発泡多孔質PTFE膜の中に組込まれたプロトン交換ポリマー材料を含み、厚さが25  $\mu\text{m}$ より薄い、の極めて薄い複合膜が記載されている。Kolde et al., *Electrochemical Society Proceedings* Vol. 95-23, p. 193-201 (1995) によれば、この複合膜は従来の非強化膜に比較して、寸法安定性が著しく改良されている。しかしながら、この材料は未改質の純粋なプロトン伝導性膜、例えば、ナフイオン (Nafion<sup>®</sup>) 117よりも少なくとも2倍比抵抗が高い (イオン伝導性が低い)。

(3)

特開平10-312815

4

【0005】上記複合膜の比抵抗がより高いことは、実際には、同等の純粋なプロトン伝導性膜と同一の全体の伝導性を維持し、従って電池の性能を維持するためには、複合膜が同等の純粋なプロトン伝導性膜よりも非常に薄くなくてはならないことを意味する。しかしながら、複合膜の厚さを減少させることは複合膜が提供できる利点を減少させる。例えば、膜の厚さを減少できる範囲には限界がある。なぜなら、膜を薄くするほど、耐久性および寿命は減少することがあり、そして膜を通る反応体の気体のクロスオーバーが起こりやすくなり、それらはいずれも電池の性能の低下を招くからである。さらに、MEA製作のための寸法安定性および取扱適性に関連する問題はより薄い膜では悪化することがある。

10

【0006】イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours and Co.)

(国際公開WO95/16730号公報) は、満足すべき機械的強度を有し、かつ、イオン伝導に対する抵抗が非常に低い (非常に薄くて未強化のフルオロイオン交換ポリマーの膜の抵抗にほぼ等しい) 強化された実質的に非多孔質の膜を製造する方法を記載している。この複合膜は多孔質炭化水素の支持体、例えば、ポリオレフィンを利用し、そしてその少なくとも1つの側が、フッ素化ポリマーから形成されたイオン交換フィルムでコーティングされている。

20

【0007】したがって、本発明の目的は、改良された寸法安定性および取扱適性を有し、そして同一のポリマーおよび匹敵する厚さの従来の未強化のイオン交換膜に比較して、イオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーが弱体化されていない新規な複合イオン交換膜を提供することによって、従来の純粋な複合膜の欠点を克服することである。本発明の他の目的は、本発明の複合膜を製造する方法、詳しくは、体積が大きく、高い収率および低い単位コストで、複合膜を製造できる方法であって、好ましくは単一の連続的工程としての方法、を提供することである。さらに他の目的は、体積が大きく、高い収率および低い単位コストで、MEAを製造する方法を提供することである。

30

【0008】したがって、本発明は、無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含んでなる複合膜であって、イオン伝導性ポリマーが多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする複合膜、を提供する。また、本発明では、無作為に組み合わせられて多孔質支持体を形成する複数の繊維と、少なくとも1種のポリマー材料とを含んでなる複合膜であって、ポリマー材料が多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする複合膜、が提供される。

40

【0009】あらゆる方向において1  $\mu\text{m}$ より小さい孔をもつ多孔質支持体も本発明の範囲内であるが、多孔質支持体は、典型的には、少なくとも1つの方向において

50

5

孔の大きさが1  $\mu\text{m}$ より大きいものが少なくとも50%、適当には少なくとも75%ある。適当なのは、燃料電池における用途のために、膜の合計の厚さは200  $\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは100  $\mu\text{m}$ より薄い。

【0010】支持体内の繊維は通常xおよびy方向（平面において）において無作為に配向して2次元の等方性構造を作っている。さらに、非常に短い繊維、典型的には長さが0.2 mmより短いか若しくはそれに等しい繊維、または非常に細い繊維、典型的には直径1  $\mu\text{m}$ より細いか若しくはそれに等しい繊維を含めて、z方向（平面を貫通する）に無作為な配向を導入することができる。本発明において使用するために適当な繊維は、ガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の繊維を包含する。炭素または金属の繊維は、膜にする前に電気絶縁することが必要である。適当には、ポリマーの繊維を使用する場合、繊維はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）またはポリエチレンの繊維ではない。適当には、繊維はガラス、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の繊維であり、好ましくはガラス、セラミック、または石英の繊維である。繊維は典型的には直径が0.1  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ の範囲であり、そして長さが0.05 mm～300 mm、適当には0.5 mm～150 mmの範囲である。第1図は、単一の直径のガラス繊維を含有するガラス繊維から形成された典型的な支持体の顕微鏡写真を示すところ、これは走査電子顕微鏡から得られ、そしてxおよびy方向にのみある無作為に配向した個々の繊維の支持体を明瞭に示すものである。第2図は、より細い繊維がz方向にある繊維を生ずる、ある範囲の直径を有する支持体を示す。

【0011】PEM燃料電池の用途のためには、イオン伝導性ポリマーはプロトン伝導性ポリマーであり、このようなポリマーの例は当業者によく知られている。本発明の新規な膜の中に、2以上のプロトン伝導性ポリマーが存在することができ、および/または非プロトン伝導性ポリマーを含めることができる。

【0012】本発明において使用するのが適当なプロトン伝導性ポリマーは、下記のものを含めるが、これらに限定されるものではない。

【0013】1) 実質的にフッ素化された側鎖を必要に応じて結合して有する実質的にフッ素化された炭素鎖をもつ構造を有するポリマー。これらのポリマーはスルホン酸基若しくはスルホン酸基の誘導体、カルボン酸基若しくはカルボン酸基の誘導体、ホスホン酸基若しくはホスホン酸基の誘導体、リン酸基若しくはリン酸基の誘導体および/またはこれらの基の混合物を含有する。過フッ化ポリマーは、それぞれ、イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス（米国特許第3,282,875号、同第4,329,435号、同第4,330,654号、同第4,358,545号、同第4,417,989号、

(4)

特開平10-312815

6

同第4,610,782号、同第4,433,082号および同第5,094,995号）、アサヒ・ガラスK Kおよび旭化成から商業的に入手可能なナフィオン（Nafion<sup>®</sup>）、フレミオン（Flemion<sup>®</sup>）およびアシプレックス（Aciplex<sup>®</sup>）を包含する。他のポリマーは、米国特許第5,595,876号（Imperial Chemical Industries plc）および米国特許第4,940,525号（Dow Chemical Co.）の各明細書によりカバーされるものを包含する。

【0014】2)  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{PO}_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OPO}_3\text{H}$ で官能化された、芳香族環を含有する過フッ化または部分的にフッ素化されたポリマー、例えば、国際公開WO95/08581号、同WO95/08581号および同WO97/25368号（Ballard Power Systems）の各公報に記載されているもの。また、放射線または化学的にグラフトした過フッ化ポリマーが包含され、これらの過フッ化ポリマーにおいて、過フッ化炭素鎖、例えば、PTFE、フッ素化エチレン-プロピレン（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン（ETFE）コポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロアルコキシ（PFA）コポリマー、ポリ（フッ化ビニル）（PVF）およびポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）は、イオン交換基を含有するように官能化できるモノマー、例えば、スチレンの存在において放射線または化学的誘導により活性化されている。

【0015】3) 垂下飽和環状基と、この環状基を通してポリマー鎖に結合された少なくとも1つのイオン交換基とを有するポリマー鎖を含有するフッ素化ポリマー、例えば、欧州特許（EP）第0,331,921号および同第0,345,964号の各明細書（Imperial Chemical Industries plc）に開示されているもの。

【0016】4) 芳香族ポリマー、例えば、欧州特許（EP）第0,574,791号および米国特許第5,438,082号（Hoechst AG）の各明細書に開示されているもの、例えば、スルホン化ポリアリールエーテルケトン。また、イオン交換官能基をもつポリマー、例えば、国際公開WO94/16002号公報（Allied Signal Inc.）に開示されているもの、と化学的にグラフトできる芳香族ポリマー、例えば、ポリエーテルスルホン。

【0017】5) 下記のものを含める非フッ素化ポリマー。米国特許第5,468,574号明細書（Dais Corporation）に開示されているもの、例えば、炭化水素、例えば、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレン、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレンおよびアクリロニトリル-ブタジエン-

(5)

特開平10-312815

8

7  
スチレンのコポリマーおよびターポリマー、ここでスチレン成分はスルホネート、リン酸基および/またはホスホン酸基で官能化されている。

【0018】6) 下記のものを包含する窒素を含有するポリマー。米国特許第5,599,639号明細書(Hoechst Celanese Corporation)に開示されているもの、例えば、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸およびポリベンズイミダゾールアルキルまたはアリールホスホネート。

【0019】7) ポリマーを溶融加工可能とする塩化スルホンル(SO<sub>2</sub>Cl)またはフッ化スルホンル(SO<sub>2</sub>F)基で置換されたイオン交換基を有する前述のポリマーの任意のもの。フッ化スルホンルのポリマーはイオン交換膜に対する前駆体の一部分を形成するか、またはイオン交換膜の引き続く変性により得ることができる。ハロゲン化スルホンル部分は、慣用技術、例えば、加水分解を使用してスルホン酸に変換することができる。

【0020】プロトン伝導性ポリマーではない他のポリマー材料をプロトン伝導性ポリマーに加えて、またはその代わりに使用することができる。例えば、このようなポリマーは双極膜または完全アニオン交換膜を必要とする用途に使用することができる。アニオン交換ポリマーは、一般に、プロトン伝導性ポリマーにおいて固定されたスルホン酸基よりむしろ、第四級アンモニウム基に基づく。これらは、例えば、テトラアルキルアンモニウム基(-N<sup>+</sup>R<sub>4</sub>)および第四級アンモニウム中心(トスフレックス(Tosflex<sup>®</sup>)膜(-N(R<sub>4</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N<sup>+</sup>(R<sub>3</sub>))(Tosohにより供給される)内)を包含する。しかしながら、前述のプロトン交換ポリマーのすべてはアニオン交換当量を有することができるであろうと考えることができる。

【0021】少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーまたはプロトン伝導性ポリマーに加えて、他の非イオン伝導性ポリマー材料を使用することができる。このような非イオン伝導性ポリマーの例は、PTFE、FEP、PVDF、ビトン(Viton<sup>®</sup>)および炭化水素のタイプ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリメチルメタクリレート(polymethylmethacrylate)を包含する。

【0022】このポリマーを溶液の形態で繊維に塗布するのが適当であり、溶液の溶媒は有機性または水性のいずれかを基材とすることができる。前述のポリマーのすべての溶媒は、水、メタノールおよび/若しくは他の脂肪族アルコール、エーテル、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、*n*-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)または硫酸若しくはリン酸のようなプロトン性溶媒、並びに/或いは前述の溶媒の混合物、を包含するか、または包含するように変性することができる。しかしながら、欧

州特許(EP)第0,731,520号明細書に記載されているようなポリマーの実質的に水性の溶液が好ましいことが見出された。

【0023】本発明の第1の利点は、自立性の寸法安定性の複合膜を製造して、より大きい取扱適性が生ずることである。したがって、本発明の膜は、また、後述するように、下にある多孔質支持体が寸法安定性の高いものであるもので、大きい体積の連続的製造方法によりいっそう馴じむ。膜の寸法安定性が高いことからより薄い膜の製造が可能となり、この薄い膜は、含水量のレベルの増加とともに悪化する寸法変化のために、MEA製作の際に取扱いが困難である先行技術の薄い膜の水準より、大きい体積のMEAの製作によりいっそう馴じむ。

【0024】本発明の複合膜の他の利点は、同一のポリマーの匹敵する厚さの非強化イオン伝導性膜が示す固有の伝導性および反応体の気体のクロスオーバーに、実質的に類似する固有のイオン伝導性および反応体の気体のクロスオーバーの双方を有する複合膜が得られるということである。このことは、妥当な伝導性を得るために膜の厚さを実質的に減少しなくてはならない、文献に記載の複合膜を越えた利点を示すものである。

【0025】本発明の他の利点は、特定の用途および/または条件に要求される膜の特性を調整するための、柔軟性が大きいことである。多孔質支持体の形成前に繊維を少なくとも1種の異なる材料でコーティングして、特定の用途に要求される追加の特性を得ることは有益であることがある。異なる特性、例えば、イオン交換容量若しくは当量(EW)および分子量を有するイオン交換ポリマー材料で繊維をコーティングして、生ずる膜の水輸送特性を変更することができる。また、繊維は他の非イオン伝導性ポリマーでコーティングして、それらの表面特性を変化させることができ、例えば、PTFE、FEP、PVDF、ビトン(Viton<sup>®</sup>)および炭化水素のタイプ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリメチルメタクリレートでコーティングして、支持体内に疎水性区域を作るか、または非晶質シリカでコーティングして、いっそう親水性の表面を生成することができる。さらに、この繊維は、例えば白金を触媒として持たせて、当該膜、特により薄い膜、を通して拡散する(気体の拡散クロスオーバーとして知られている)ことができる反応体としての水素および酸素を結合させることができ、またそのように生成した生成物の水は当該膜の湿潤特性を増強する作用をする。

【0026】また、膜内に粒状材料を組み込んで、プロトンの移動に有効な部位を増加させおよび/または支持体内の水保持に有効な部位を増加させることは有益であることがある。平均粒度が0.001μm~10μm、好ましくは0.01μm~5μm、である酸性アルミナ、シリカ、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化タングステン、酸化錫およびゼオライト

9

のような材料は、使用できる適当な粒子の例である。まず、粒状材料を、例えば、伝導性ポリマー、非伝導性の疎水性若しくは親水性のポリマー、または触媒でコーティングすることができる。

【0027】本発明の1つの態様では、異なる特性の2以上のタイプの繊維を使用し、一緒に混合して均質に混合された多孔質支持体を形成する。

【0028】他の態様では、2以上のポリマー含有層を含んでなり、それらの層の少なくとも1つの層が本発明の複合膜である積層膜が提供される。本発明の2以上の複合膜の層を含んでなる積層膜を形成する場合、各層は同一若しくは異なるタイプの繊維および多孔質支持体を含むことができ、また、各複合膜の層の多孔質支持体内に埋め込まれた同一若しくは異なるタイプのポリマー材料を含むことができる。このような積層構造物を使用すると、例えば、プロトン交換膜の燃料電池のMEAにおけるアノードおよびカソードの側に対して反対の積層膜の性質を調整することができ、例えば、燃料電池における水の管理を改良するか、または低コストのプロトン伝導性膜を使用して積層膜の実質的部分を形成することが

【0029】本発明の複合膜は低コストの製造に適する。膜は2つの一般的方法の1つにより製作することができる。無作為に配向した個々の繊維の予備形成された多孔質支持体を用意し、次いでポリマー材料を塗布することによって、膜を製作することができる。これは多数のコーティング法、例えば、プリント、ローリング、Kバー、ドクターブレード法、スプレーまたは薄膜流延により実施することができる。

【0030】本発明の複合膜の好ましい製造法は、連続的製造法を採用することによって無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、次いで支持体にポリマー材料を含浸させることからなる。連続的製造法は、製紙技術、カレンダー加工または押出に基づくことができる。例えば、製紙技術に基づく方法では、繊維を水中に分散させて希薄スラリーを形成し、次いで前記スラリーを動くメッシュのベッド上にコントロールして堆積させて連続的構造物を形成し、この固形分を脱水し、繊維を乾燥圧縮し、次いでポリマー材料の溶液で支持体をニップロールによりコーティング/充填し、さらに適当な時間/圧力/温度の条件下に膜を圧縮/乾燥する。また、繊維とポリマー材料の溶液との混合物をコントロールされた温度/圧力下に押出して、繊維/ポリマーの複合膜のシートを製造することができる。1つの態様では、繊維を少なくとも1種の材料で予備コーティングすることができる。他の態様では、粒状物質を繊維含有スラリーおよび/またはポリマー材料に添加することができる。まず、粒状物質を、例えば、イオン伝導性ポリマー、非伝導性の疎水性若しくは親水性のポリマー、または触媒等でコーティングすることができる。次いで、前

(6)

特開平10-312815

10

述の連続的製造法の1つにより、膜を形成する。

【0031】慣用の製紙技術のような連続的製造方法を使用する主要な利点は、先行技術の複合膜よりも少ない数の工程において複合膜が容易に製造され、従って複合膜をいっそうコスト的に有効としかつ商業的に価値あるものとするところである。また、多数メートルの連続的長さで、かつ1メートルに等しいか若しくはそれより大きい幅の膜を非常にコスト的に有効な方法で製造することができる。

【0032】本発明は、また、複合膜が本発明によるものである膜電極アセンブリ、およびその製造方法に関する。本発明のさらに他の面は、本発明の複合膜を含んでなる燃料電池およびその製造方法に関する。他の利点は、本出願人による欧州特許出願(E P)第0, 79 1, 974号明細書に記載されているような少なくとも1つの電極と本発明の膜を組み合わせて、各個々の成分を製造できるのと同じ速度において膜電極アセンブリを形成することができることである。本発明は燃料電池における複合膜の使用に限定されず、そして本発明の複合膜を含んでなる任意の電気化学的装置は本発明の範囲内に入る。

【0033】

【実施例】本発明を下記の実施例によりさらに説明する。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0034】例1-(複合膜1)

密度0.2 g/cm<sup>3</sup>の予備形成された不織ガラス繊維の支持体(Technical Fibre Products, 英国カンブリア州ケンダル、により10 g/m<sup>2</sup>のガラスティッシューOptimat 201として提供される)を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許(E P)第0, 731, 520号明細書に記載されているようにペルフルオロスルホン酸水溶液をこのガラス繊維ティッシューに塗布した。密度0.25 g/cm<sup>3</sup>の予備形成された不織ガラスマイクロファイバーの支持体(Technical Fibre Products, 英国カンブリア州ケンダル、から「スーパークールM(Supercool M)」として供給される15 g/m<sup>2</sup>のガラスマットとして提供される)をガラスティッシュー/水性ナフィオン層に塗布し、Optimat 201ガラスティッシューの他の層を上部に堆積させた。この支持体に水性ナフィオンを充填して固体ナフィオンの添加量の合計を13.0 mg/cm<sup>2</sup>とし、周囲室温において乾燥して、180 μmの厚さの強固な取扱適性の複合膜を製造した。

【0035】アノードとして炭素支持白金/ルテニウム触媒を含有する電極(0.25 mg(Pt)/cm<sup>2</sup>)およびカソードとして炭素支持白金触媒を含有する電極(0.60 mg(Pt)/cm<sup>2</sup>)を使用して、複合膜1をMEAに形成した。複合膜1を含むMEAの評価を完全な単一の燃料電池において実施した。80℃の電池



11

温度において、反応体として $H_2$ /空気を 사용하여、各々30 psig (ポンド/平方インチゲージ) の圧力、並びに $H_2$ について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、MEAについて電流密度の関数として電圧の分極のプロットをした。323 mA/cm<sup>2</sup>において0.685 Vおよび538 mA/cm<sup>2</sup>において0.544 Vという生成電池の性能は、同様な厚さの未強化ナフィオン (Nafion<sup>®</sup>) 117膜から製作して複合膜1とした先行技術のMEAを使用して達成された性能に匹敵する。

【0036】例2—(複合膜2)

12 mmの繊維長さの細断されたガラス繊維 (A20B C型, Schuller International Group Inc., コロラド州80217デンバー, 郵便私書箱5108, から入手可能) (0.267 g) と、ガラスマイクロファイバー (Evanite 608, Evanite Fibre Corporation, 米国オレゴン州コバリス, から入手可能) (0.533 g) との混合物を混合しながら脱イオン水 (500 cm<sup>3</sup>) 中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、標準的SCAシート形成装置 (AB Lorentzen & Wettre, スウェーデン 園ストックホルムS-163 93, 私書箱4) によりシートサイズを214 cm<sup>2</sup>とした。このシートを100°Cにおいて空気乾燥した。得られたシートを顕微鏡写真を第2図に示す。

【0037】不織ガラス繊維の支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許 (EP) 第0,731,520号明細書に記載されているようにベルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維のマトリックスに塗布した。この構造物にナフィオンの水溶液を充填して、固体ナフィオンの添加量の合計を11.2 mg/cm<sup>2</sup>とし、膜の厚さを70 μmとした。複合膜2を例1に記載されているように膜電極アSEMBリー (MEA) に形成し、80°Cの電池温度において、反応体として $H_2$ /O<sub>2</sub>を使用して、各々30 psigの圧力、並びに $H_2$ について1.5およびO<sub>2</sub>について10.0の反応体の化学量論値において、燃料電池で複合膜2を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第3図に示す。これが示すように、本発明の複合膜を含むMEAから、すぐれた電池性能が得られた。

【0038】例3—(複合膜3)

12 mmの繊維長さの細断されたガラス繊維 (A20B C型, Schuller International Group Inc., コロラド州80217デンバー, 郵便私書箱5108, から入手可能) (0.7 g) と、ガラスマイクロファイバー (Evanite 608, Evanite Fibre Corporation, 米国オレゴン州コバリス, から入手可能) (1.

(7)

特開平10-312815

12

4 g) との混合物を混合しながら脱イオン水 (500 cm<sup>3</sup>) 中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、特注シート形成装置 (例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する) によりシートサイズを直径330 mm (855.3 cm<sup>2</sup>) とした。このシートを105°Cにおいて空気乾燥した。この支持体にナフィオン (Nafion<sup>®</sup>) 1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液 (Solutions Technologies Inc., 米国ペンシルベニア州19357メンデンホール) をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を0.42 mg/cm<sup>2</sup>とした。

【0039】予備コーティングされた支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許 (EP) 第0,731,520号明細書に記載されているようにベルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は18.04 mg/cm<sup>2</sup>となった。150°Cを越える温度において圧力を加えた後、生じた膜の厚さは59 μmであった。複合膜3をMEAに形成し、80°Cの電池温度において、反応体として $H_2$ /空気を 사용하여、各々30 psigの圧力、並びに $H_2$ について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により複合膜3を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第4図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

【0040】例4—(複合膜4)

12 mmの繊維長さの細断されたガラス繊維 (A20B C型, Schuller International Group Inc., コロラド州80217デンバー, 郵便私書箱5108, から入手可能) (0.18 g) と、ガラスマイクロファイバー (Evanite 608, Evanite Fibre Corporation, 米国オレゴン州コバリス, から入手可能) (0.37 g) との混合物を混合しながら脱イオン水 (500 cm<sup>3</sup>) 中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の不織支持体を製作し、特注シート形成装置 (例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する) によりシートサイズを直径330 mm (855.3 cm<sup>2</sup>) とした。この支持体を105°Cにおいて空気乾燥した。これにより、支持体の厚さは約25 μmとなった。得られた支持体の顕微鏡写真を第5図に記載する。この不織支持体にナフィオン1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液 (Solutions Technologies Inc., 米国ペンシルベニア州19357メンデンホール) をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を0.24 mg/cm<sup>2</sup>とした。

50

13

【0041】予備コーティングされた、ガラス繊維の支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許（EP）第0,731,520号明細書に記載されているようにベルフルオロスルホン酸水溶液をガラス繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は $4.7\text{ mg/cm}^2$ となった。これにより、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの強固な取扱適性の複合膜が製造された。ガラス繊維の複合膜の3枚のシートを前述したように製造し、 $150^\circ\text{C}$ より高い温度において一緒に積層して $60\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの完全な膜を形成した。積層複合膜4をMEAに形成し、 $80^\circ\text{C}$ の電池温度において、反応体として $\text{H}_2$ /空気を使用して、各々 $30\text{ psig}$ の圧力、および $\text{H}_2$ について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により積層複合膜4を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第8図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

#### 【0042】例5—（複合膜5）

石英のマイクロファイバーのフィルター（QM-A型、Whatman International Ltd、英国メイドストーン、から入手可能）を熱水中に入れ、次いで高速機械的撹拌機を使用してそれらを分散させることによって、石英のマイクロファイバーを得た。次いで、このマイクロファイバーを濾過し、乾燥した。石英のマイクロファイバー（ $0.61\text{ g}$ ）を混合しながら脱イオン水（ $500\text{ cm}^3$ ）中に分散させた。生ずる混合物から、製紙技術の原理に基づく単一工程の方法で、本発明の支持体を製作し、特注シート形成装置（例2において使用したシート製造装置に一般的に操作が類似する）によりシートサイズを直径 $330\text{ mm}$ （ $855.3\text{ cm}^2$ ）とした。この支持体を $105^\circ\text{C}$ において空気乾燥した。これにより、支持体の厚さが約 $45\text{ }\mu\text{m}$ のとなった。この不織支持体にナフィオン1100EWの低級脂肪族アルコール中5%溶液（Solution Technologies Inc.、米国ペンシルベニア州19357メンデンホール）をスプレーして、乾燥ナフィオンの添加量を $0.33\text{ mg/cm}^2$ とした。

【0043】予備コーティングされた、石英繊維の不織支持体を焼結PTFEのシート上に配置し、欧州特許（EP）第0,731,520号明細書に記載されているようにベルフルオロスルホン酸水溶液を石英繊維の支持体に塗布した。この支持体に水性ナフィオンを充填して、完全に乾燥したときには、固体ナフィオン添加量の合計は $4.8\text{ mg/cm}^2$ となった。石英繊維に基づく複合膜の3枚のシートを前述したように製造し、 $150^\circ\text{C}$ を越える温度において一緒に積層して $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの複合膜を形成した。積層複合膜5をMEAに形成し、

(8)

特開平10-312815

14

$80^\circ\text{C}$ の電池温度において、反応体として $\text{H}_2$ /空気を使用して、各々 $30\text{ psig}$ の圧力、並びに $\text{H}_2$ について1.5および空気について2.0の反応体の化学量論値において、燃料電池により積層複合膜5を評価した。電流密度に対する電池電位のプロットを第7図に示し、そして性能は同様な厚さの非強化膜、例えば、ナフィオン112を用いる先行技術のMEAに匹敵する。

#### 【0044】例6

複合膜5から形成されたMEAを含む例5に記載されているような単一の電池を、電流密度を $538\text{ mA/cm}^2$ に維持し、そして、例えば、F. N. Buchi et al. J. Electrochem. Soc., 142, 1895 (1995)に記載されているように、電流中断技術を使用して、電池電位および現場の膜抵抗を経時的に追跡することによって、性能の安定性について評価した。第8図が示すように、500時間の連続的燃料電池の作動後、MEAは安定な電池電位を示す。さらに、また、第8図は経時的膜抵抗の測定値を示し、これは膜抵抗が試験の開始時における $0.113\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ から500時間の作動後における $112\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ まで実質的に変化しないことを示す。本発明の複合膜はPEMFC環境においてすぐれた安定性を示す。

#### 【0045】例7

面積膜抵抗（ $\Omega\text{ cm}^2$ ）/膜厚さ（ $\text{cm}$ ）の比により膜の比抵抗を計算し、この膜の比抵抗を使用して、種々の厚さの膜の固有抵抗と比較する。電流中断技術を使用して燃料電池における現場の膜抵抗を測定し、そして電子プローブの微量分析（EPMA）顕微鏡写真から測定されたMEAにおける膜厚さで割ることによって、本発明の複合膜および先行技術の純粋な未強化ナフィオン膜の状態の比抵抗を例1に記載されているように製造したMEAにおいて測定した。MEAが生成した電流密度に対する比抵抗のプロットを第9図に示す。これが示すように、本発明の複合膜は、純粋なナフィオン（Nafion<sup>®</sup>）ファミリーの膜に匹敵する比抵抗を有する。

#### 【0046】例8

また、PEMFCの膜はアノードからカソードへの $\text{H}_2$ 、およびカソードからアノードへの $\text{O}_2$ の気体のクロスオーバーの過度の速度を示さないことが重要である。 $\text{H}_2$ の拡散速度はより高いために、一般に膜を通る $\text{O}_2$ の拡散よりも問題である。例7に記載するMEAにおける膜を通る $\text{H}_2$ の気体のクロスオーバー速度を燃料電池において測定したが、それは、すなわち、開いた回路条件下では電気エネルギーを発生しなかった。空気または $\text{O}_2$ よりむしろ、不活性 $\text{N}_2$ 気体（脱酸素された）を燃料電池のカソードの中に通過させ、そして $\text{H}_2$ を燃料電池のアノードの中に通過させた。カソードから $\text{O}_2$ のすべての痕跡を除去するために十分な時間を経過させた後、膜を通過してカソードに行く水素の酸化のための電流（これは速度を決定する）をポテンシオスタット/ガルバノ

50



15

スタートを使用して測定し、 $H_2$ の気体のクロスオーバー速度に変換した。MEAについての膜厚さに対する $H_2$ の気体のクロスオーバー速度の得られたプロットを第10図に示す。これが示すように、本発明の複合膜は純粋なナフィオン膜に匹敵する気体のクロスオーバー速度を示す。本発明の複合膜を通る気体のクロスオーバー速度は、アノードに供給されている $H_2$ の0.01%より少ない量である。本発明の複合膜は気密である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ガラスティッシュの顕微鏡写真—密度0.2 10<sup>-1</sup> g (繊維)/cm<sup>2</sup>、(倍率50×)。

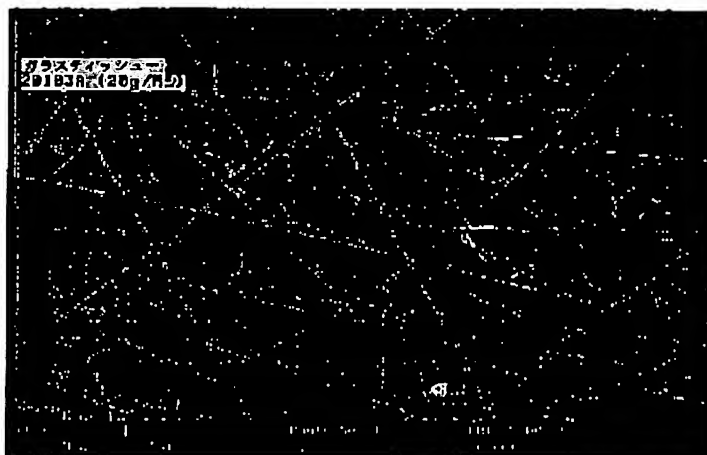
(9)

特開平10-312815

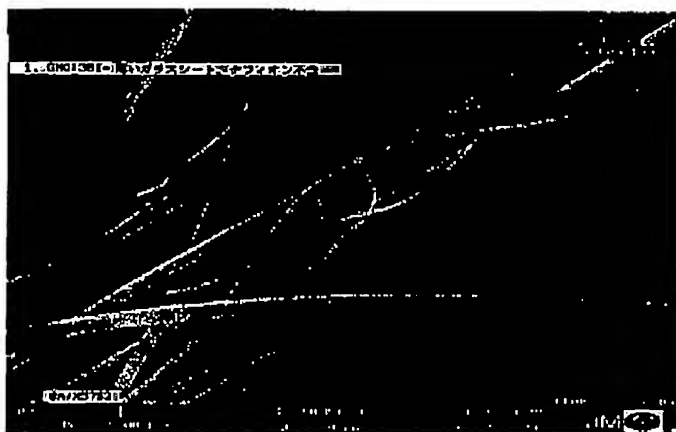
16

- \* 【図2】 複合膜2についての繊維支持体の顕微鏡写真。
- 【図3】 複合膜2を有するMEAの単一電池の性能。
- 【図4】 複合膜3を有するMEAの単一電池の性能。
- 【図5】 ナフィオン含浸複合膜4の顕微鏡写真。
- 【図6】 複合膜4を有するMEAの単一電池の性能。
- 【図7】 複合膜5を有するMEAの単一電池の性能。
- 【図8】 複合膜5を有するMEAの安定性。
- 【図9】 電流密度に対する比膜抵抗。
- 【図10】 膜厚さに対する水素の気体のクロスオーバ

【図1】



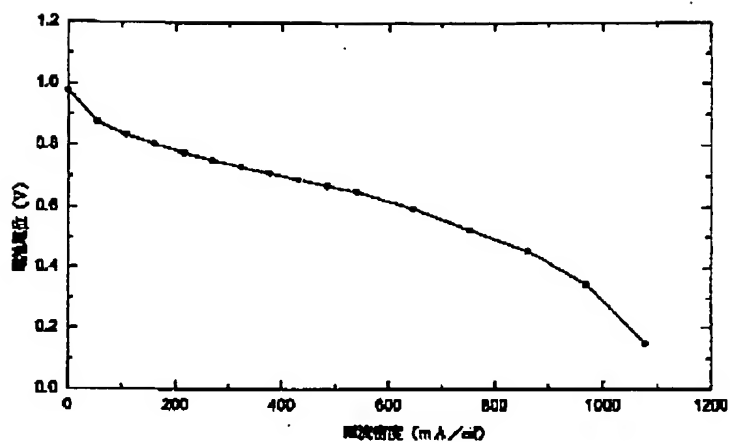
【図2】



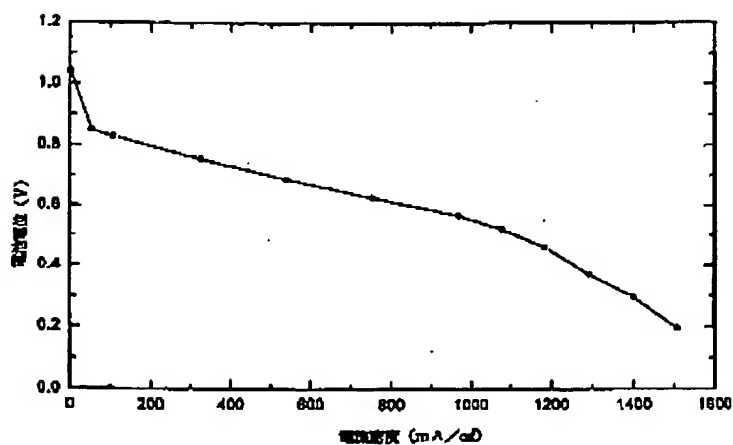
(10)

特開平10-312815

【図3】



【図4】



(11)

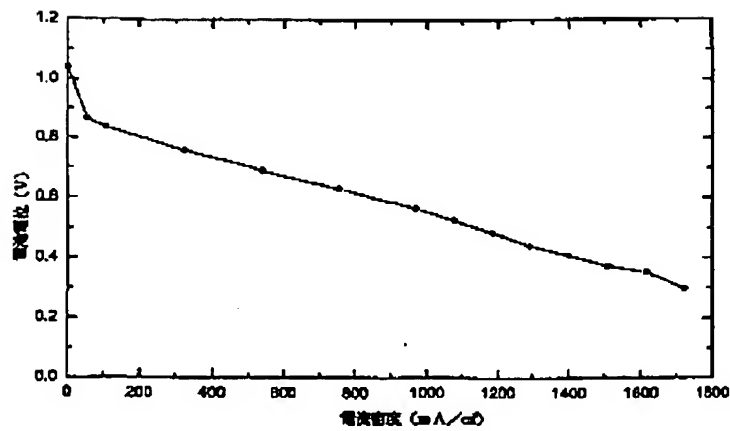
特開平10-312815

【図5】



BEST AVAILABLE COPY

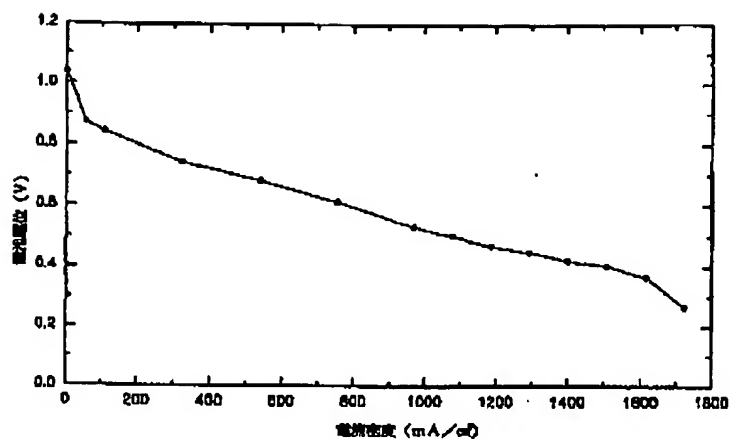
【図6】



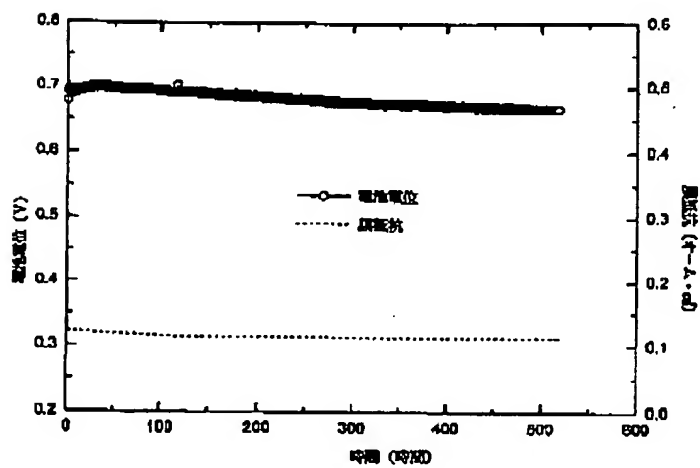
(12)

特開平10-312815

【図7】



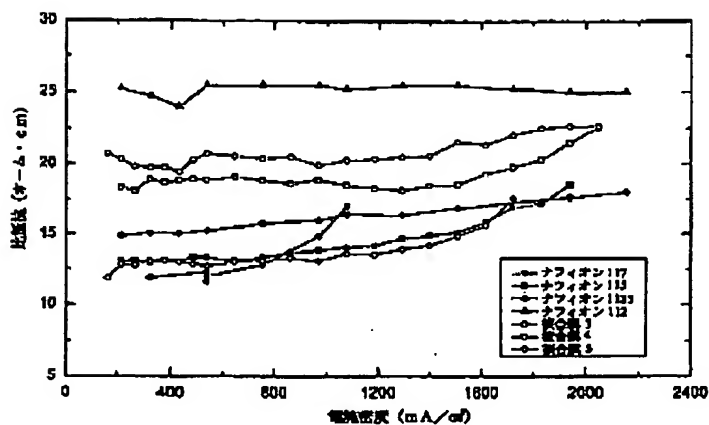
【図8】



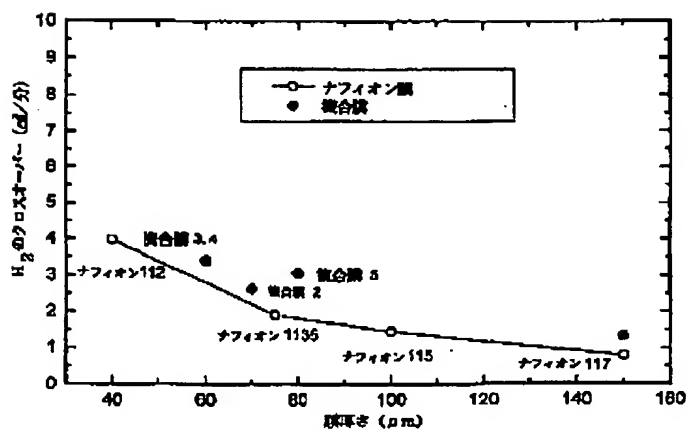
(13)

特開平10-312815

【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>H 0 1 M 4/86  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86  
8/10

M

(72)発明者 ジョン、マルカム ギャスコイン  
イギリス国バックス、ハイウィカム、ブレ  
ッドロウ、リッジ、ラウツ、グリーン、リ  
ダスカ

(72)発明者 グラハム、アラン、ハーズ  
イギリス国レディング、トカーズ、グリー  
ン、トカーズ、グリーン、レイン、チェス  
ナット、コッチェジ  
(72)発明者 トーマス、ロバートソン、ラルフ  
イギリス国レディング、シャーフタスベリ  
ー、ロード、94

JP 1998-312815 A5 2005.9.8

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年9月8日(2005.9.8)

【公開番号】特開平10-312815

【公開日】平成10年11月24日(1998.11.24)

【出願番号】特願平10-117549

【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 8/02

B 0 1 D 39/14

B 0 1 D 69/12

B 0 1 J 23/40

B 3 2 B 5/18

H 0 1 M 4/86

H 0 1 M 8/10

【F I】

H 0 1 M 8/02 E

B 0 1 D 39/14 B

B 0 1 D 69/12

B 0 1 J 23/40 M

B 3 2 B 5/18

H 0 1 M 4/86 M

H 0 1 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成17年3月15日(2005.3.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含んでなり、

前記イオン伝導性ポリマーが前記多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項2】

無作為に組み合わせられて多孔質支持体を形成する複数の繊維と、少なくとも1種のポリマー材料とを含んでなり、

前記ポリマー材料が前記多孔質支持体内に埋め込まれていることを特徴とする、複合膜。

【請求項3】

前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも50%が少なくとも1つの方向において1 $\mu$ mより大きいものである、請求項1または2に記載の複合膜。

【請求項4】

前記多孔質支持体内の個々の孔の大きさの少なくとも75%が少なくとも1つの方向において1 $\mu$ mより大きいものである、請求項3に記載の複合膜。

【請求項5】

前記膜の厚さが200 $\mu$ mより薄いものである、請求項1～4のいずれか一項に記載の



(2)

JP 1998-312815 A5 2005.9.8

複合膜。

【請求項 6】

前記膜の厚さが  $100\mu\text{m}$  より薄いものである、請求項 5 に記載の複合膜。

【請求項 7】

前記繊維がガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の少なくとも 1 つから選択される、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 8】

前記繊維がガラス、セラミックまたは石英の少なくとも 1 つから選択される、請求項 7 に記載の複合膜。

【請求項 9】

前記繊維が  $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$  の範囲の直径のものである、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 10】

前記繊維が  $0.05\text{mm}$ ～ $300\text{mm}$  の範囲の長さのものである、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 11】

前記イオン伝導性ポリマーが溶液の形態で塗布されてなり、前記溶液の溶媒が有機性または水性のいずれかを基材とするものである、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 12】

前記イオン伝導性ポリマーがプロトン伝導性ポリマーである、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 13】

前記プロトン伝導性ポリマーが水溶液の形態で塗布されてなる、請求項 12 に記載の複合膜。

【請求項 14】

無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体の形成前に、前記繊維が少なくとも 1 種の異なる材料でコーティングされてなる、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 15】

前記繊維がイオン伝導性ポリマーでコーティングされてなる、請求項 14 に記載の複合膜。

【請求項 16】

前記繊維が非イオン伝導性ポリマーでコーティングされてなる、請求項 14 に記載の複合膜。

【請求項 17】

前記繊維が触媒でコーティングされてなる、請求項 14 に記載の複合膜。

【請求項 18】

粒状材料が内部に組込まれてなる、請求項 1～17 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 19】

前記粒状材料が  $0.001\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$  の平均粒度のものである、請求項 18 に記載の複合膜。

【請求項 20】

前記膜の中に組込まれる前に、前記粒状材料がイオン伝導性ポリマー、非イオン伝導性ポリマーまたは触媒の少なくとも 1 つでコーティングされてなる、請求項 18 または 19 に記載の複合膜。

【請求項 21】

異なる特性を有する繊維が 2 種以上組み合わせられて多孔質支持体を形成してなる、請求項 1～20 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 22】

2 層またはそれより多いポリマー含有層を含んでなり、これらの層の少なくとも 1 つが

(3)

JP 1998-312815 A5 2005.9.8

請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜である、積層複合膜。

【請求項 23】

無作為に配向した個々の繊維の予備形成された支持体を用意し、次いで前記ポリマー材料を塗布することを含んでなる、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項 24】

連続的製造法を採用することにより無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、次いで前記多孔質支持体にポリマー材料を含浸させることを含んでなる、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法。

【請求項 25】

前記繊維と、前記ポリマー材料との混合物を温度／圧力の調整下で押出し、前記複合膜を製造するものである、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜の製造する方法。

【請求項 26】

請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる、膜電極アセンブリー。

【請求項 27】

請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜を含んでなる、燃料電池。